

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-085440

(43)Date of publication of application : 01.05.1986

(51)Int.Cl.

C08G 73/06

(21)Application number : 59-206142

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 03.10.1984

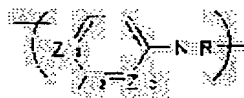
(72)Inventor : NAITO KAZUMI  
IKEZAKI TAKASHI

## (54) POLYAMINOPYRIDINE

## (57)Abstract:

PURPOSE: A compound useful for various devices, producible at low cost, stable in air, showing highly electrical conductivity when it is doped with a dopant, obtained by treating aminopyridine with an oxidizing agent or a salt, followed by treating it with an acid or a halide.

CONSTITUTION: A polyaminopyridine having a structural unit shown by the formula I and/or formula II (one of Z1, Z2, and Z3 is nitrogen, and the rest two are carbon; Y1 is H, or  $\leq 6C$  hydrocarbon; Y-2 is anion; R is H or  $\leq 6C$  saturated hydrocarbon) as an essential structural unit. It is obtained by treating aminopyridine with an oxidizing agent such as aluminum chloride, etc., or a salt such as Bu<sub>4</sub>NCl<sub>4</sub>, etc., followed by treating it with a protonic acid or methyl iodide, etc.



I



II

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-85440

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑯ 公開 昭和61年(1986)5月1日

C 08 G 73/06

2102-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑰ 発明の名称 ポリアミノピリジン

⑱ 特 願 昭59-206142

⑲ 出 願 昭59(1984)10月3日

⑳ 発 明 者 内 藤 一 美 東京都大田区多摩川2-24-25 昭和電工株式会社内

㉑ 発 明 者 池 崎 隆 東京都大田区多摩川2-24-25 昭和電工株式会社内

㉒ 出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号

㉓ 代 理 人 弁理士 菊地 精一

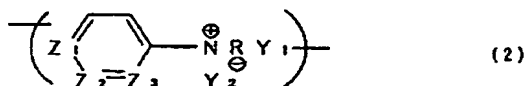
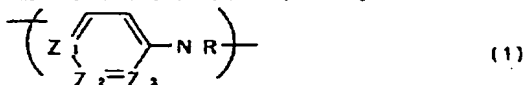
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ポリアミノピリジン

## 2. 特許請求の範囲

下記構造単位(1) および/または(2) を必須組成単位とするポリアミノピリジン。



(組成単位中、Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>、Z<sub>3</sub>のいずれか1つは空席であり残り2つは炭素。また、Y<sub>1</sub>は水素または炭素数6以下の炭化水素基であり、Y<sub>2</sub><sup>⊖</sup>は陰イオンを示し、Rは水素または炭素数6以下の飽和炭化水素基である。)

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は新規な高分子に関するものである。さ

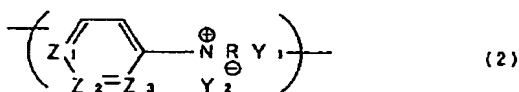
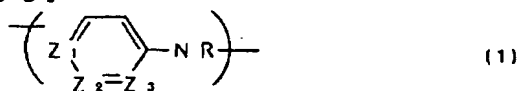
らに詳しくは、空气中で安定であり、適当なドーパントをドーピングすることにより導電性を有する新規な高分子に関するものである。

ポリアセチレンやポリピロールで代表される導電性高分子は、適当なドーパントをドーピングすることによりその電導度が10<sup>-10</sup>から10<sup>2</sup> S/cmまで変化するため、極めて工業的利用価値が高い素材である。しかしながら、ポリアセチレンは空气中で不安定であるという欠点を有し、またポリピロールは、製造コスト的に不利な電解重合という特異な重合方法でしか高導電性を与えるポリマーが得られないという欠点を有している。

本発明者等は、これらの欠点を克服した新しい導電性高分子を得るべく鋭意研究した結果、下記(1)および/または(2)を必須組成単位とするポリアミノピリジンは、空气中で安定であり、適当なドーパントをドーピングすることにより高導電性を示し、また比較的低コストで製造できることを見出した。

即ち本発明は下記構造単位(1) および/または

(2) を必須構成単位とするポリアミノピリジンに  
依りる。



(構成単位中、 $\text{Z}_1$ 、 $\text{Z}_2$ 、 $\text{Z}_3$  のいずれか1つは空素であり残り2つは炭素。また、 $\text{Y}_1$  は水素または炭素数6以下の炭化水素基であり、 $\text{Y}_2^-$  は陰イオンを示し、 $\text{R}$  は水素または炭素数6以下の飽和炭化水素基である。)

上記陰イオン $\text{Y}_2^-$  の具体例としては、ハロゲンイオン、 $\text{BF}_4^-$  イオン、 $\text{BR}'_4^-$  イオン( $\text{R}'$  は炭素数6以下の飽和炭化水素基又はフェニル基)、 $\text{PF}_6^-$  イオン、酢酸イオン、 $\text{SO}_4^-$  イオン、 $\text{HSO}_4^-$  イオン、 $\text{CF}_3\text{COO}^-$  イオン、過塩素酸イオン、又は $\text{AsF}_6^-$  イオン等を挙げることができる。

イドの如きアルキルハロゲンを挙げることができる。

また、A、B というアミノピリジンの例として、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、N-メチルアミノピリジン、N-エチルアミノピリジンが挙げられるが、2-アミノピリジンが電導性の高いパラ開閉重合体を与えるので好ましい。

本発明におけるポリアミノピリジンは、空气中で安定であり適当なドーパントをドーブすることにより高電導性を示し、また比較的低コストで生産できるため工業的利用価値が高い。たとえば、一次電池、二次電池、太陽電池、光導電性材料または種々のデバイスとして利用可能である。

以下、実施例をもって本発明をさらに詳しく述べる。なお、生産ポリマーについては元素分析、赤外分析、固体NMR及びDSC法により分析を行った。

#### 実施例 1~3

2-アミノピリジン20g(0.21モル)をエー

本発明のポリアミノピリジンは、たとえば下記の製造方法によって合成される。

A. アミノピリジンを適当な酸化剤で処理する。

B. アミノピリジンを適当な塩で処理する。

C. AまたはBの方法で得たポリアミノピリジンを適当な酸またはハロゲン化物で処理する。

上記Aという適当な酸化剤の例として、たとえば有機合成化学においてフリーデルクラフト反応と呼称される一連の反応に使用される酸媒(たとえば、塩化アルミニウム、塩化亜鉛、塩化スズ、塩化銅、三塩化鉄、三ふっ化ほう素、よう素などが挙げられる。)またはプロトン酸(たとえば硝酸 $\text{HClO}_4$ 、 $\text{HBF}_4$ )を挙げることができる。

上記Bという適当な塩の例として過硫酸アンモニウム、 $\text{Bu}_4\text{NCl}$ 、 $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ 、 $\text{NaClO}_4$ 、 $\text{NaBF}_4$  のような塩を挙げることができる。

上記Cという適当な酸またはハロゲン化物の例として前記したプロトン酸またはメチルアイオグ

テル100 $\mu\text{l}$ に溶かし表1で示される酸化剤に0 $^\circ\text{C}$ で滴下した。43 $^\circ\text{C}$ で10時間反応させた後反応を止め、充分エーテル、ベンゼンで洗った後減圧乾燥した。

ポリマーの色は、重合初期に褐色であったが次に茶色となり、更に茶褐色に変化した。

又、生成ポリマーは、DSC測定により、300 $^\circ\text{C}$ 以上の融点(分解点)を有することを確認した。

次に、生成ポリマーによる素をドーブし、相対湿度01%を求め表1に示した。

#### 実施例 4

2-アミノピリジン20g(0.21モル)を水100 $\mu\text{l}$ に溶かした。この液に塩である過硫酸アンモニウム0.1モルを水200 $\mu\text{l}$ に溶かした液を0 $^\circ\text{C}$ で滴下した。10時間後、生じたポリマーを水で充分洗い減圧乾燥した。

#### 実施例 5~6

実施例1で2-アミノピリジンのかわりに表2で示される化合物を使用した以外は実施例1と同

媒にして重合、後処理し、ポリマーを得た。

#### 実施例 7

実施例4と同法で得たポリアミノピリジン5gを水100mlに分散させメチルアイオダイド0.3モルを加え、室温で15時間反応させた。反応液で充分洗い後減圧乾燥した。生成物は、一部(2)の構成単位をもつ、メチルアイオダイドの塩になっていることを元素分析、赤外分析から確認した。

(以下余白)

表 1

実施例	酸 化 剤 又 は 塩	使用量 (mol)	生成ポリマー 電導度 $0.1\%$ (S/cm)	安定性*
1	$\text{FeCl}_3$	0.1	2.1	良
2	$\text{ZnCl}_2$	0.2	1.4	良
3	$\text{CuCl}_2$ $\text{AlCl}_3$	0.1 0.1	1.8	良
4	$(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{S}_2\text{O}_8$	0.1	1.5	良

\* 40時間空气中に放置して、赤外分析より酸化の有無から判定した。

表 2

実施例	出 発 化 合 物	生成ポリマー 電導度 $0.1\%$ (S/cm)	安定性*
5	3-アミノピリジン	1.0	良
6	4-アミノピリジン	0.2	良

\* 表1と同じ

特許出願人 昭和電工株式会社